



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> : <b>B01F 17/00</b>		<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 00/56438</b> (43) Date de publication internationale: 28 septembre 2000 (28.09.00)
(21) Numéro de la demande internationale: <b>PCT/FR00/00656</b> (22) Date de dépôt international: <b>17 mars 2000 (17.03.00)</b> (30) Données relatives à la priorité: 99/03429                      19 mars 1999 (19.03.99) <b>FR</b> (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): <b>SOCIETE D'EXPLOITATION DE PRODUITS POUR LES INDUSTRIES CHIMIQUES - S.E.P.P.I.C. [FR/FR]; 75 Quai D'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).</b> (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): <b>MILIUS, Alain [FR/FR]; 24 boulevard Joseph Garnier, F-06000 Nice (FR). ROSO, Alicia [FR/FR]; 31 hameau de Fedevieille, F-81710 Saix (FR). MICHEL, Nelly [FR/FR]; 6 résidence Le Parc, F-94700 Maisons Alfort (FR).</b> (74) Mandataires: <b>HUBERT, Philippe etc.; Cabinet Beau de Lomenie, 158 rue de l'Université, F-75340 Paris Cedex 07 (FR).</b>		(81) Etats désignés: <b>JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b> Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(54) Title: <b>NOVEL STABLE WATER-IN-OIL EMULSIONS CONTAINING AN EMULSIFIER BASED ON OLEYL- AND/OR ISOSTEARYL-GLYCOSIDE</b> (54) Titre: <b>NOUVELLES EMULSIONS EAU-DANS-HUILE STABLES CONTENANT UN EMULSIONNANT A BASE D'OLEYL- ET/OU D'ISOSTEARYL-GLYCOSIDE</b> (57) Abstract <p>The invention concerns novel stable water-in-oil emulsions containing: 5 to 70 wt. % of an aqueous phase; 20 to 90 wt. % of a fatty phase; and 3 to 25 wt. % of an emulsifier comprising: 10 to 90 wt. %, preferably 10 to 50 wt. % and more preferably still 10 to 40 wt. % of a mixture in any proportion of an oleylglycoside having a degree of polymerisation ranging between 1 and 3 and of an isostearylglycoside having a degree of polymerisation ranging between 1 to 3; and 90 to 10 wt. %, preferably 90 to 50 wt. %, and more preferably still 90 to 60 wt. % of a mixture in any proportion of oleic alcohol and isostearyl alcohol; and optionally: 0 to 10 wt. % of a co-emulsifier; 0 to 10 wt. % of a stabilising agent. The invention is applicable in cosmetics.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention concerne de nouvelles émulsions "eau-dans-huile" stables contenant: 5 à 70 % en poids d'une phase aqueuse; 20 à 90 % en poids d'une phase grasse; et 3 à 25 % en poids d'un émulsionnant comprenant: 10 à 90 % en poids, de préférence 10 à 50 % en poids et de préférence encore de 10 à 40 % en poids d'un mélange en toute proportion d'un oléylglycoside ayant un degré de polymérisation compris entre 1 et 3 et d'un isostéarylglycoside ayant un degré de polymérisation compris entre 1 et 3; et 90 à 10 % en poids, de préférence 90 à 50 % en poids, et de préférence encore de 90 à 60 % en poids d'un mélange en toute proportion d'alcool oléique et d'alcool isostéarylque; et éventuellement: 0 à 10 % en poids d'un co-émulsionnant; 0 à 10 % en poids d'un stabilisant. Application : industrie cosmétique.</p>			

# UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Nouvelles émulsions eau-dans-huile stables contenant un émulsifiant à base d'oléyl- et/ou d'isostéaryl-glycoside

La présente invention a pour objet de nouvelles émulsions eau-dans-huile stables contenant un émulsifiant à base d'oléyl- et/ou d'isostéaryl-glycoside.

L'invention trouve notamment application dans le domaine cosmétique.

Les alkylglycosides ou alkylpolyglycosides (APG) sont des composés tensioactifs non ioniques bien connus qui peuvent être utilisés seuls, ou en association avec d'autres tensioactifs, dans une large gamme d'applications industrielles et notamment dans le domaine cosmétique.

Les alkylpolyglycosides ont d'abord été utilisés comme agents moussants et dans cette application, ceux dont la chaîne alkyle comporte de 8 à 14 atomes de carbone se sont avérés particulièrement intéressants.

Plus récemment, les alkylpolyglycosides ont été utilisés comme émulsifiants, et dans cette application, ceux dont la chaîne alkyle comporte de 16 à 18 atomes de carbone se sont avérés particulièrement intéressants.

La demande de brevet WO 92/06778, au nom de la demanderesse, décrit pour la première fois l'utilisation de mélanges d'alkylpolyglycosides et d'alcools gras en tant qu'agents auto-émulsifiants.

Par "auto-émulsifiant", on désigne tout agent ou composition capable de former une émulsion stable avec une phase aqueuse, pratiquement sans apport d'énergie, par exemple par dispersion dans la phase aqueuse par agitation mécanique lente.

Plus précisément, les mélanges décrits dans ce document antérieur comprennent :

- de 60 à 90 % en poids d'au moins un alcool gras ayant de 12 à 22 atomes de carbone, et de préférence de 16 à 18 atomes de carbone ; et

- de 10 à 40 % en poids d'un alkylpolyglycoside, dont la partie alkyle est de préférence identique à celle de l'alcool gras.

Les compositions auto-émulsifiables décrites dans la demande précitée sont commercialisées sous la dénomination Montanov® 68 et comportent un mélange d'alkylpolyglycosides dont les chaînes grasses comprennent 16 et 18 atomes de carbone, ainsi qu'un mélange d'alcools gras de même longueur de chaînes grasses.

A l'exemple 3.5 de ce document de l'état de la technique, on a décrit une émulsion comprenant :

- 5 % en poids d'une phase grasse constituée de cétylstéaryloctanoate,
- 10 % en poids d'une composition auto-émulsionnante à base d'oléylglycoside et d'alcool oléique.

Cette émulsion est de type classique huile-dans-eau.

Postérieurement à la demande de brevet WO 92/06778, de nombreux documents brevets ont décrit l'utilisation de compositions émulsionnantes ou auto-émulsionnantes à base d'alkylpolyglycosides et d'alcools gras pour la préparation d'émulsions.

Il est envisagé dans ces documents d'utiliser des alkylglycosides de nature variée, dont la partie alkyle peut être ramifiée et/ou insaturée et présenter de 4 à 54 atomes de carbone.

Si certains de ces documents envisagent également explicitement l'utilisation d'oléylglycoside ou d'isostéaryl-glycoside, comme par exemple les documents WO 97/02091 ou WO 97/18033, c'est toujours dans des conditions conduisant à la réalisation d'émulsions classiques huile-dans-eau.

Par conséquent, aucun de ces brevets antérieurs ne vise spécifiquement la préparation d'émulsions eau-dans-huile qui présentent cependant un intérêt considérable, notamment dans le domaine cosmétique.

Il a été découvert, et ceci constitue le fondement de la présente invention, que des compositions à base d'oléyl- et/ou d'isostéaryl-glycoside associées à des mélanges d'alcool oléique et d'alcool isostéarylique peuvent être utilisées, dans certaines conditions, comme émulsionnants pour la préparation d'émulsions eau-dans-huile.

Cette découverte est tout à fait inattendue, dans la mesure où il a par ailleurs été constaté que des compositions à base d'alkylglycosides et d'alcools gras correspondants, comme par exemple un isooctadécylglycoside, ou un alkylglycoside obtenu à partir d'un alcool de Guerbet ayant 18 atomes de carbone ne permettent pas d'obtenir des émulsions eau-dans-huile.

Ainsi, selon un premier aspect, la présente invention a pour objet de nouvelles émulsions "eau-dans-huile" stables, contenant :

- 5 à 75 % en poids d'une phase aqueuse ;
- 20 à 90 % en poids d'une phase grasse ; et
- 3 à 25 % en poids d'un émulsionnant comprenant :

- 3 -

- 5
- 10 à 90 % en poids, de préférence 10 à 50 % en poids et de préférence encore de 10 à 40 % en poids d'un mélange en toute proportion d'un oléylglycoside ayant un degré de polymérisation compris entre 1 et 3 et d'un isostéaryl glycoside ayant un degré de polymérisation compris entre 1 et 3 ; et
  - 90 à 10 % en poids, de préférence 90 à 50 % en poids, et de préférence encore de 90 à 60 % en poids d'un mélange en toute proportion d'alcool oléique et d'alcool isostéarylique ;

et éventuellement :

- 10
- 0 à 10 % en poids d'un co-émulsionnant ;
  - 0 à 10 % en poids d'un stabilisant.

Avantageusement, les nouvelles émulsions eau-dans-huile conformes à la présente invention contiennent :

- 15
- 10 à 70 % en poids d'une phase aqueuse ;
  - 25 à 60 % en poids d'une phase grasse ; et
  - 5 à 15 % en poids d'un émulsionnant comprenant :
    - 20
    - 10 à 90 % en poids, de préférence 10 à 50 % en poids et de préférence encore de 10 à 40 % en poids d'un mélange en toute proportion d'un oléylglycoside ayant un degré de polymérisation compris entre 1 et 3 et d'un isostéaryl glycoside ayant un degré de polymérisation compris entre 1 et 3 ; et
    - 90 à 10 % en poids, de préférence 90 à 50 % en poids, et de préférence encore de 90 à 60 % en poids d'un mélange en toute proportion d'alcool oléique et d'alcool isostéarylique ;

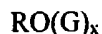
25 et éventuellement :

- 0 à 10 % en poids d'un co-émulsionnant ;
- 0 à 5 % en poids d'un stabilisant.

Des émulsions eau-dans-huile stables particulièrement préférées dans le cadre de la présente invention contiennent :

- 30
- 10 à 25 % en poids d'un isostéaryl glycoside ayant un degré de polymérisation compris entre 1 et 3 ; et
  - 90 à 75 % en poids d'un alcool isostéarylique.

Dans le cadre de la présente description, on entend désigner par les expressions "oléylglycoside ayant un degré de polymérisation compris entre 1 et 3" et "isostéaryl glycoside ayant un degré de polymérisation compris entre 1 et 3",  
35 des composés de formule :



dans laquelle :

R représente respectivement un radical oléyle et isostéaryle et

x représente un nombre compris entre 1 et 3 ;

- 5 G représente un reste de glycopyranose ou glycofuranose réducteur et de préférence un reste de glucose.

Avantageusement, le degré de polymérisation de ces alkylglycosides représenté par x est compris entre 1,05 et 2,5 ; et de préférence encore, entre 1,1 et 2.

- 10 Les alkylglycosides utilisés dans le cadre de la présente invention en tant qu'émulsifiants sont des composés dont les radicaux alkyles sont définis comme indiqué précédemment.

Cependant, ces composés ne sont pas toujours purs.

- 15 Ils peuvent en effet contenir en outre des proportions mineures de composés de même nature dont les radicaux alkyles comportent une chaîne plus longue et/ou plus courte, de tels composés provenant notamment des alcools gras généralement d'origine naturelle ou synthétique utilisés comme matière de départ pour la synthèse de ces composés.

- 20 Par "proportion mineure", on entend une quantité cumulée maximale "d'impuretés" de 5 % en poids, et de préférence de 1 % en poids rapporté au poids total des alkylglycosides précités.

Les compositions à base d'isostéarylglycoside et d'alcool isostéarylique se sont avérées particulièrement intéressantes, en tant qu'émulsifiant pour la préparation d'émulsions eau-dans-huile stables.

- 25 On comprend ainsi que l'expression "mélange en toute proportion" vise également à couvrir l'utilisation d'oléylglycoside ou d'isostéarylglycoside seuls, c'est-à-dire en fait des mélanges comprenant de 0 à 100% en poids de chacun des deux constituants précités.

- 30 Les compositions à base d'oléyl- et/ou d'isostéarylglycoside et d'alcool oléique et/ou d'alcool isostéarylique utilisées comme émulsifiant dans le cadre de la présente invention peuvent être préparées par simple mélange de leurs constituants en des proportions prédéterminées souhaitées.

- 35 A l'échelle industrielle, on les préparera de préférence selon l'une des deux voies classiquement utilisées pour la synthèse des alkylpolyglycosides, et notamment par réaction en milieu acide entre le, ou les alcools gras

correspondants, et un saccharide disposant d'un groupement OH anomérique tel que le glucose ou le dextrose.

De telles voies de synthèse sont bien connues, et ont été largement décrites dans la littérature et en particulier dans les documents de l'état de la technique cité en introduction.

Le cas échéant, cette synthèse pourra être complétée par des opérations de neutralisation, de filtration, de distillation ou d'extraction partielle de l'alcool gras en excès ou de décoloration.

D'une façon générale, les nouvelles émulsions conformes à la présente invention contiennent de 20 à 90% en poids, et de préférence de 20 à 60 % en poids d'une phase grasse ou huileuse.

Cette phase grasse peut être constituée par une ou plusieurs huiles choisies parmi les huiles suivantes :

- les huiles d'origine végétale, telles que l'huile d'amandes douces, l'huile de coprah, l'huile de ricin, l'huile de jojoba, l'huile d'olive, l'huile de colza, l'huile d'arachide, l'huile de tournesol, l'huile de germes de blé, l'huile de germes de maïs, l'huile de soja, l'huile de coton, l'huile de luzerne, l'huile de pavot, l'huile de potiron, l'huile d'onagre, l'huile de millet, l'huile d'orge, l'huile de seigle, l'huile de carthame, l'huile de bancoulier, l'huile de passiflore, l'huile de noisette, l'huile de palme, le beurre de karité, l'huile de noyau d'abricot, l'huile de calophyllum, l'huile de sysymbrium, l'huile d'avocat, l'huile de calendula ;

- les huiles végétales modifiées telles que les produits connus sous les dénominations INCI, Apricot Kernel Oil PEG-6 esters et Olive Oil PEG-6 esters ;

- les huiles d'origine naturelle, telles que le perhydrosqualène, le squalène ;

- les huiles minérales, telles que l'huile de paraffine ou huile de vaseline, et les huiles minérales, notamment issues de coupes pétrolières, telles que les isoparaffines, ayant un point d'ébullition compris entre 300 et 400°C ;

- les huiles synthétiques, notamment les esters d'acides gras tels que le myristate de butyle, le myristate de propyle, le myristate de cétyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'hexadécyle, le stéarate d'isopropyle, le stéarate d'octyle, le stéarate d'isocétyle, l'oléate dodécyle, le laurate d'hexyle, le dicaprylate de propylèneglycol, les esters dérivés d'acide lanolique, tels que le lanolate d'isopropyle, le lanolate d'isocétyle, les monoglycérides, les triglycérides comme le triheptanoate de glycérol, les alkylbenzoates, les isoparaffines, les poly-alphaoléfines, les polyoléfines, comme le polyisobutène les isoalcane de synthèse

comme l'isohexadécane, l'isododécane, les huiles perfluorées et les huiles de silicone. Parmi ces dernières, on peut plus particulièrement citer les diméthylpolysiloxanes, méthylphénylpolysiloxanes, les silicones modifiés par des amines, les silicones modifiés par des acides gras, les silicones modifiés par des alcools, les silicones modifiés par des alcools et des acides gras, des silicones modifiés par des groupements polyéther, des silicones époxy modifiés, des silicones modifiés par des groupements fluorés, des silicones cycliques et des silicones modifiés par des groupements alkyles.

Cette phase grasse peut également contenir un ou plusieurs composés choisis parmi les acides gras, les alcools gras, les cires d'origine naturelle ou synthétique, et plus généralement encore tout corps gras d'origine végétale, animale ou synthétique.

D'une façon générale, les émulsions conformes à la présente invention contiennent de 5 à 70 % en poids, et de préférence de 10 à 70 % en poids d'une phase hydrophile essentiellement constituée d'eau et éventuellement d'un solvant hydrophile, comme par exemple la glycérine.

Les émulsions conformes à la présente invention peuvent également contenir, de façon optionnelle, jusqu'à 10 % en poids d'un co-émulsifiant et jusqu'à 10 % en poids d'un stabilisant.

Parmi les agents co-émulsifiants susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on citera notamment les lipoaminoacides et leurs sels, les lipopeptides et leurs sels, les émulsifiants siliconés non-ioniques et anioniques, les esters de sorbitan, les esters de polyglycérol, l'huile de ricin hydrogénée éthoxylée, le stéarate de glycérol, les polyhydroxystéarates de polyglycol comme par exemple le produit dénommé HYPERMER®, les huiles végétales éthoxylées, les esters méthyliques d'huiles végétales éthoxylés, les esters de sorbitan éthoxylés comme par exemple les produits commercialisés sous la dénomination POLYSORBATE 81®, POLYSORBATE 61® et POLYSORBATE 21® ; les acylats de protéines faiblement éthoxylés (de 1 à 3 groupements OE) ; les émulsifiants cationiques comme les aminoxydes, le quaternium 82 et les tensio-actifs décrits dans la demande de brevet WO 96/00719 et principalement ceux dont la chaîne grasse comprend au moins 16 atomes de carbone ; les esters de sucrose, les esters de méthylglucoside éthoxylés ou non ; les acides gras éthoxylés ; les alcools gras éthoxylés ; les émulsifiants anioniques comme le décylphosphate ou le cétéarylsulfate.



Avantageusement, en tant que co-émulsionnant, on utilisera dans le cadre de la présente invention, un ester de sorbitan comme en particulier un oléate de sorbitan.

Parmi les agents stabilisants susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on peut citer l'huile de ricin hydrogénée, les cires végétales comme par exemple la cire d'abeille et la cire de carnauba, l'acide stéarique, le polyoxystéarate d'aluminium, tel que par exemple le produit commercialisé sous la dénomination MANALOX®, le stéarate de magnésium, le stéarate d'aluminium, les silices hydrophobes, les copolymères polyéthylèneglycol-alkylglycol, les polymères tels que les produits commercialisés sous la dénomination KRATON® par la société SHELL CHEMICALS, les cires minérales comme l'ozokérite.

Avantageusement, l'agent stabilisant sera un copolymère polyéthylèneglycol-dodécylglycol notamment le PEG-45 dodécylglycol copolymère tel que le produit commercialisé sous la dénomination ELFACOS ST 9®, par la société AKZO NOBEL.

Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, on utilisera en tant que co-émulsionnant et stabilisant un mélange de cire d'abeille, d'huile de ricin hydrogénée, d'acide stéarique et d'oléate de sorbitan, comme en particulier le produit commercialisé sous la dénomination MONTANE® 481, par la société SEPPIC.

Les émulsions eau-dans-huile stables, conformes à la présente invention, pourront être préparées par simple dispersion, à une température comprise entre 15°C et 85°C, de la phase aqueuse dans la phase grasse, en présence de l'émulsionnant, et éventuellement du co-émulsionnant et/ou du stabilisant, ces derniers étant généralement présents au sein de la phase grasse.

D'une façon connue en soi, ces émulsions peuvent en outre comprendre un ou plusieurs composés choisis parmi les humectants, comme par exemple la glycérine, les conservateurs comme par exemple les produits connus sous la dénomination SEPICIDE®, les colorants, les parfums, les actifs cosmétiques, les filtres solaires minéraux ou organiques, les charges minérales comme les oxydes de fer, oxydes de titane et le talc, les charges synthétiques comme les nylons et les micropearls et les extraits de plantes.

Ces composés pourront être introduits dans la phase aqueuse ou dans la phase grasse, selon leur affinité pour ces phases, soit au cours de la phase de dispersion précitée, soit en ce qui concerne les composés sensibles à la

température, postérieurement au cours de la phase de refroidissement dans le cas où la dispersion est réalisée à chaud.

Selon un second aspect, la présente invention a pour objet l'utilisation d'une composition comprenant :

- 5           • 10 à 90 % en poids, de préférence 10 à 50 % en poids et de préférence encore de 10 à 40 % en poids d'un mélange en toute proportion d'un oléylglycoside ayant un degré de polymérisation compris entre 1 et 3 et d'un isostéarylglycoside ayant un degré de polymérisation compris entre 1 et 3 ; et
  - 10          • 90 à 10 % en poids, de préférence 90 à 50 % en poids, et de préférence encore de 90 à 60 % en poids d'un mélange en toute proportion d'alcool oléique et d'alcool isostéarylique ;
- comme émulsionnant destiné à la préparation d'une émulsion eau-dans-huile stable.

- 15           L'invention sera illustrée plus en détail par les exemples suivants, donnés uniquement à titre illustratif.

#### EXEMPLE 1

- 20           Procédé de préparation d'une composition à base d'isostéarylglycoside et d'alcool isostéarylique utile comme émulsionnant pour la préparation d'une émulsion eau-dans-huile selon l'invention.

- 25           On introduit dans un réacteur polyvalent de l'alcool isostéarylique (produit commercialisé par la Société UNICHEMA sous la dénomination PRISORINE®3515, ou par la société HENKEL sous la dénomination SPEZIOL C18 ISO.

On introduit également dans le réacteur du glucose, de sorte que le rapport molaire entre l'alcool isostéarylique et le glucose soit de : 6/1.

- 30           On fait ensuite réagir le glucose avec l'alcool gras pendant 6 heures à une température d'environ 100°C, en présence d'un catalyseur acide sous vide partiel.

Après réaction, on neutralise le catalyseur au moyen d'une base.

La composition obtenue présente les caractéristiques analytiques suivantes :

- aspect : liquide

**EXEMPLE 2**

Procédé de préparation d'une composition à base d'oléylglycoside et d'alcool oléique utile comme émulsionnant pour la préparation d'une émulsion eau-dans-huile selon l'invention.

5           La composition de l'exemple 2 a été réalisée en suivant le protocole expérimental décrit à l'exemple 1, mais en remplaçant l'alcool isostéarylique par de l'alcool oléique.

Les caractéristiques analytiques du produit ainsi obtenu, sont les suivantes :

10   - aspect : liquide

**EXEMPLES COMPARATIFS 1 à 6**

On a préparé divers émulsionnants à base d'alkylpolyglycosides et d'alcools gras afin de mettre en évidence les propriétés particulières des mélanges à base d'oléyl- et/ou d'isostéarylglycoside utilisés dans le cadre de la présente invention.

Le produit de l'exemple comparatif 1 a été préparé en suivant le protocole expérimental de l'exemple 1, de façon à obtenir une composition à base de cétéarylglycoside et d'alcool cétéarylique telle que celle définie aux exemples R3 et R4 du document WO 97/18033.

Le produit de l'exemple comparatif 2 a été préparé en suivant le protocole expérimental décrit à l'exemple 1 du document WO 92/06778.

Le produit de l'exemple comparatif 3 a été préparé en suivant le protocole expérimental de l'exemple 4 du document WO 97/02091.

25   Le produit de l'exemple comparatif 4 a été préparé en suivant le protocole expérimental de l'exemple de comparaison F du document WO 98/22207.

Le produit de l'exemple comparatif 5 a été préparé en suivant le protocole expérimental décrit à l'exemple 1 et en remplaçant l'alcool isostéarylique par de l'alcool isoocadécylique (alcool oxo C18 commercialisé par la société HOECHST).

Les caractéristiques analytiques du produit ainsi obtenu sont les suivantes :

- aspect : liquide

35   Le produit de l'exemple comparatif 6 a été préparé en suivant le protocole expérimental de l'exemple 1 en remplaçant l'alcool isostéarylique par un

alcool de Guerbet en C18, commercialisé par la Société Comdea sous la dénomination ISOFOL®18T.

Les caractéristiques analytiques du produit ainsi obtenu sont les suivantes :

5 - aspect : liquide

On a regroupé dans le tableau I ci-après les différentes compositions qualitatives et quantitatives des produits des exemples 1 et 2 et des exemples comparatifs 1 à 6.

10

TABLEAU I

	Ex 1	Ex 2	Comp1	Comp2	Comp3	Comp4	Comp5	Comp6
<b>Composition:</b>								
<u>Alcools gras libres</u>								
C <sub>12</sub>					0,3%	8,0%		
C <sub>14</sub>					1,4%	15,3%		
C <sub>16</sub>			25,0%	43,9%	4,9%	10,1%		
C <sub>18</sub>			25,0%	43,9%	9,7%	12,4%		
oléyle		81,9%			22,7%	27,4%		
isostéaryle	83,9%							
isooctadécyle							94,0%	
Guerbet C18								94,5%
<u>Total</u>	83,9%	81,9%	50,0%	87,8%	39,0%	73,2%	94,0%	94,5%
<u>APG</u>								
C <sub>12</sub>					5,4%	2,4%		
C <sub>14</sub>					11,0%	4,8%		
C <sub>16</sub>			25,0%	6,1%	9,8%	4,3%		
C <sub>18</sub>			25,0%	6,1%	9,8%	4,3%		
oléyle		18,1%			25,0%	11,0%		
isostéaryle	16,1%							
isooctadécyle							6,0%	
Guerbet C18								5,5%
<u>total</u>	0,0%	18,1%	50,0%	12,2%	61,0%	26,8%	6,0%	5,5%

**EXEMPLE 3**

Mise en évidence des propriétés remarquables des compositions à base d'oléyl- et/ou d'isostéarylglycoside en tant qu'émulsionnant pour la préparation d'émulsions eau-dans-huile stables.

5 On a réalisé des émulsions en utilisant en tant qu'émulsionnant les produits des exemples 1 et 2 et des exemples comparatifs 1 à 6 dans les conditions décrites dans l'état de la technique, et en particulier à l'exemple 3 du document WO 92/06778.

10 Dans les conditions expérimentales utilisées (jusqu'à 17 % en poids de phase grasse et 5 % en poids d'émulsionnant), tous les produits des exemples ainsi que des exemples comparatifs ont conduit à l'obtention d'émulsions classiques huile-dans-eau (détermination par la méthode de la goutte).

15 On a ensuite réalisé de nouvelles émulsions en utilisant une phase grasse à base d'huile de paraffine en une quantité en poids y %, l'émulsionnant étant utilisé en une quantité de x % en poids.

Les émulsions ainsi réalisées présentent les compositions suivantes :

- système émulsionnant : x%
- stabilisant (PEG 45 dodecyl glycol copolymer = ELFACOS ST 9 de AKZO):2%
- phase grasse : y%
- 20 - MgSO<sub>4</sub> : 0,7 %
- glycérine : 5 %
- conservateur : qsp
- eau : qsp 100 %

25 Cette étude a permis de mettre en évidence le fait que seuls les émulsionnants des exemples 1 et 2 permettent d'obtenir dans les conditions expérimentales mentionnées des émulsions de type eau-dans-huile quand x est supérieur ou égal à 3 % et y est supérieur ou égal à 20 %, tous les émulsionnants des exemples comparatifs 1 à 6 conduisant à des émulsions de type huile-dans-eau.

30 On voit donc la spécificité des émulsionnants à base d'oléyl- et/ou isostéarylglycoside par rapport à des alkylglycosides de nature chimique voisine, vis-à-vis de l'aptitude à former des émulsions eau-dans-huile.

On donnera maintenant quelques exemples d'émulsions eau-dans-huile selon l'invention dans le domaine d'application de la cosmétique.

### **EXEMPLES D'EMULSIONS EAU-DANS-HUILE STABLES SELON L'INVENTION.**

Ces émulsions ont été préparées selon le mode opératoire suivant :

- a) on chauffe à 70°-75°C une composition "A" (phase grasse) contenant un émulsionnant à base d'oléyl- et/ou d'isostéarylglycoside (produit de l'exemple 1 ou de l'exemple 2) ;
- b) on chauffe à 70°-75°C une composition "B" (phase aqueuse) ;
- c) on forme une émulsion en mélangeant la phase aqueuse "B" dans la phase grasse "A" au moyen d'un agitateur de type SILVERSON 4'-4000 rpm ;
- 10 d) on refroidit sous ancre ;
- e) on ajoute une composition "C" (conservateur, parfum, colorants etc...) vers 40°C.

#### **CREME BEBE E/H**

##### **A**

Produit de l'exemple 1	8 %
huile de paraffine	35 %
huile d'amandes douces	5 %
cire d'abeille	3 %
huile de ricin	2 %
oxyde de zinc	10 %
SEPICALM®VG	1 %

##### **B**

eau	QSP 100
glycérine	5 %
MgSO <sub>4</sub>	0,7 %

##### **C**

Carotène	0,05 %
dl alpha tocopherol	0,05 %
parfum	0,2 %
SEPICIDE®HB	0,5 %
SEPICIDE®CI	0,2 %

CREME E/HA

Produit de l'exemple 2	5 %
Squalane	30 %
MONTANE®481	2 %

B

eau	QSP 100
glycérine	5 %
SEPICALM®S	21 %

C

dl alpha tocopherol	0,05 %
parfum	0,2%
SEPICIDE®HB	0,3 %
SEPICIDE®CI	0,2 %

5 LAIT HYDRATANT E/H VAPORISABLEA

Produit de l'exemple 1	8 %
ELFACOS ST 9	2 %
huile minérale	40 %
SEPICIDE® HB	1 %

B

eau	QSP 100
glycérine	5 %
MgCl <sub>2</sub>	0,7 %

CREME E/HA

Produit de l'exemple 1	3 %
ELFACOS® ST 9	2 %
MONTANE® 481	6 %
huile minérale	30 %
SEPICIDE® HB	1 %

B

eau	QSP 100
glycérine	5 %
MgCl <sub>2</sub>	0,7 %



### **REVENDICATIONS**

1. Nouvelles émulsions "eau-dans-huile" stables, caractérisées en ce qu'elles contiennent :
- 5 à 75 % en poids d'une phase aqueuse ;
  - 5 - 20 à 90 % en poids d'une phase grasse ; et
  - 3 à 25 % en poids d'un émulsionnant comprenant :
    - 10 à 90 % en poids, de préférence 10 à 50 % en poids et de préférence encore de 10 à 40 % en poids d'un mélange en toute proportion d'un oléylglycoside ayant un degré de polymérisation compris entre 1 et 3 et d'un isostéaryl glycoside ayant un degré de polymérisation compris entre 1 et 3 ; et
    - 90 à 10 % en poids, de préférence 90 à 50 % en poids, et de préférence encore de 90 à 60 % en poids d'un mélange en toute proportion d'alcool oléique et d'alcool isostéarylique ;
  - 10 et éventuellement :
    - 0 à 10 % en poids d'un co-émulsionnant ;
    - 0 à 10 % en poids d'un stabilisant.
2. Emulsions selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles contiennent :
- 20 - 10 à 70 % en poids d'une phase aqueuse ;
  - 25 à 60 % en poids d'une phase grasse ; et
  - 5 à 15 % en poids d'un émulsionnant comprenant :
    - 10 à 90 % en poids, de préférence 10 à 50 % en poids et de préférence encore de 10 à 40 % en poids d'un mélange en toute proportion d'un oléylglycoside ayant un degré de polymérisation compris entre 1 et 3 et d'un isostéaryl glycoside ayant un degré de polymérisation compris entre 1 et 3 ; et
    - 25 • 90 à 10 % en poids, de préférence 90 à 50 % en poids, et de préférence encore de 90 à 60 % en poids d'un mélange en toute proportion d'alcool oléique et d'alcool isostéarylique ;
  - 30 et éventuellement :
    - 0 à 10 % en poids d'un co-émulsionnant ;
    - 0 à 5 % en poids d'un stabilisant.
3. Emulsions selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce que l'émulsionnant précité comprend :
- 35

- 10 à 25 % en poids d'un isostéarylglycoside ayant un degré de polymérisation compris entre 1 et 3 ; et
  - 90 à 75 % en poids d'un alcool isostéarylique.
4. Emulsions selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce que l'émulsionnant précité comprend :
- 10 à 25 % en poids d'un oléylglycoside ayant un degré de polymérisation compris entre 1 et 3 ; et
  - 90 à 75 % en poids d'un alcool oléique.
5. Emulsions selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles contiennent
- 30 à 40 % en poids d'une phase grasse ; et
  - 3 à 10 % en poids d'un émulsionnant comprenant :
    - 10 à 25 % en poids d'un isostéarylglycoside ayant un degré de polymérisation compris entre 1 et 3 ; et
    - 90 à 75 % en poids d'alcool isostéarylique ;
- et :
- 0 à 6 % en poids d'un co-émulsionnant ;
  - 0 à 2 % en poids d'un stabilisant.
6. Emulsions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que la phase grasse précitée est constituée d'une ou plusieurs huiles choisies parmi les huiles minérales, notamment les huiles de paraffine.
7. Emulsions selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisées en ce que le co-émulsionnant précité est constitué par un ester de sorbitan, de préférence un oléate de sorbitan.
8. Emulsions selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisées en ce que le stabilisant précité est choisi parmi un copolymère polyéthylène glycol-dodécylglycol tel que le produit commercialisé sous la dénomination ELFACOS ST 9 ® ; la cire d'abeille, l'acide stéarique ou l'huile de ricin hydrogénée.
9. Emulsions selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisées en ce qu'elles contiennent, en tant que co-émulsionnant et stabilisant un mélange de cire d'abeille, d'huile de ricin hydrogénée, d'acide stéarique et d'oléate de sorbitan, comme en particulier le produit commercialisé sous la dénomination MONTANE® 481.

10. Utilisation d'une composition comprenant :

- 10 à 90 % en poids, de préférence 10 à 50 % en poids et de préférence encore de 10 à 40 % en poids d'un oléylglycoside ayant un degré de polymérisation compris entre 1 et 3 et d'un isostéaryl glycoside ayant un degré de polymérisation compris entre 1 et 3 ; et
- 90 à 10 % en poids, de préférence 90 à 50 % en poids, et de préférence encore de 90 à 60 % en poids d'un mélange en toute proportion d'alcool oléique et d'alcool isostéarylique ;

comme émulsionnant destiné à la préparation d'une émulsion eau-dans-huile stable.

11. Utilisation selon la revendication 10 d'une composition contenant :

- 10 à 25 % en poids d'un isostéaryl glycoside ayant un degré de polymérisation compris entre 1 et 3 ; et
- 90 à 75 % en poids d'un alcool isostéarylique,

comme émulsionnant destiné à la préparation d'une émulsion eau-dans-huile stable.

12. Utilisation selon la revendication 10 d'une composition contenant :

- 10 à 25 % en poids d'un oléylglycoside ayant un degré de polymérisation compris entre 1 et 3 ; et
- 90 à 75 % en poids d'un alcool oléique,

comme émulsionnant destiné à la préparation d'une émulsion eau-dans-huile stable.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 00/00656

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01F17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 22207 A (SEPPIC) 28 May 1998 (1998-05-28) claims 1-9	

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 June 2000

Date of mailing of the international search report

05/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fouquier, J-P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00656

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9822207 A	28-05-1998	FR 2756195 A	29-05-1998
		EP 0939670 A	08-09-1999

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. internationale No

PCT/FR 00/00656

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 B01F17/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 98 22207 A (SEPPIC) 28 mai 1998 (1998-05-28) revendications 1-9 -----	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 juin 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/07/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 eponl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Fouquier, J-P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem : Internationale No

PCT/FR 00/00656

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
W0 9822207 A	28-05-1998	FR 2756195 A	29-05-1998
		EP 0939670 A	08-09-1999